



PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>G01N</b>		A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 97/30335</b>
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 21. August 1997 (21.08.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/00638		(81) Bestimmungsstaaten: US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 12. Februar 1997 (12.02.97)			
(30) Prioritätsdaten: 196 06 005.2 17. Februar 1996 (17.02.96) DE		Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): ESYTEC ENERGIE- UND SYSTEMTECHNIK GMBH [DE/DE]; Spardorfer Strasse 37, D-91054 Erlangen (DE).			
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LEIPERTZ, Alfred [DE/DE]; Spardorfer Strasse 37, D-91054 Erlangen (DE). WILL, Stefan [DE/DE]; Dr.- Gustav-Heinemann-Strasse 18, D-90491 Nürnberg (DE). SCHRAML, Stephan [DE/DE]; Handelstrasse 12, D-90768 Fürth (DE).			
(74) Gemeinsamer Vertreter: ESYTEC ENERGIE- UND SYSTEMTECHNIK GMBH; Spardorfer Strasse 37, D-91054 Erlangen (DE).			
(54) Title: METHOD FOR THE IN SITU CHARACTERIZATION OF PRIMARY PARTICLES AND PARTICLE AGGREGATES			
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR IN-SITU-CHARAKTERISIERUNG VON PRIMÄRTEILCHEN UND TEILCHENAGGREGATEN			
(57) Abstract			
<p>The invention concerns a method for the in situ determination of the size of primary particles. In the prior art, the determination of the size of small particles, in particular those in the nanometre range, is possible only by measuring the size of an aggregate, i.e. a conglomeration of several primary particles, and thus gives the correct size only for particles which occur in isolation. The method proposed makes it possible to determine the particle size in both cases, and well as other parameters which can be derived from the size. The particles are irradiated with a high-energy pulse of radiation. The thermal radiation emitted is detected at two points in time, thus enabling the particle size to be determined unequivocally from the measured signal ratio using a calculated model. The method is suitable for the measurement of the size of small particles in various production and conversion processes, e.g. for carbon black and metal oxides.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Verfahren zur In-situ-Bestimmung von Primärteilchengrößen. Die Größenbestimmung kleiner, insbesondere nanoskaliger Teilchen ist nach heutigem Stand der Technik in einem Prozeß nur dergestalt möglich, daß ein Maß für die Größe eines Aggregates, also eines aus mehreren Primärteilchen bestehenden Gebildes, ermittelt wird, und liefert nur für isoliert vorliegende Primärteilchen ein richtiges Maß. Mit dem neuen Verfahren ist es möglich, in beiden Fällen Primärteilchengrößen und weitere, daraus ableitbare Parameter zu bestimmen. Zur Größenmessung werden die Teilchen mit einem hochenergetischen Strahlungspuls bestrahlt. Die emittierte thermische Strahlung wird zu zwei Zeitpunkten detektiert, wobei aus dem gemessenen Signalverhältnis mit Hilfe eines errechneten Modells eindeutig die Partikelgröße bestimmt werden kann. Das Verfahren eignet sich zur Größenmessung kleiner Partikel bei verschiedenen Produktions- und anderen Umwandlungsprozessen, beispielsweise für Ruß und Metalloxide.</p>			

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LV	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

## **Verfahren zur In-situ-Charakterisierung von Primärteilchen und Teilchenaggregaten**

### **Beschreibung**

- 5 Zur Größenbestimmung von Partikeln sind eine Vielzahl von Verfahren bekannt (T. Allen, Particle Size Measurement, London, 1990; N.G. Stanley-Wood, R.W. Lines, Hrsg., Particle Size Analysis, Cambridge, 1992). Für viele Anwendungen, beispielsweise die Herstellung keramischer Pulver oder technischer Ruße sowie die
- 10 Beurteilung der Eigenschaften von Ruß in Verbrennungsprozessen, ist eine In-situ-Bestimmung der in einem Gas vorliegenden Teilchen von besonderem Interesse, wobei relevante Größenskalen meist in einem Bereich von unter 1 µm liegen (sogenannte Nanoteilchen).
- 15 Für diese spezielle Problemstellung werden heute mehrere Verfahren praktisch verwendet, insbesondere die Kombination von Streulicht- und Extinktionsmessungen (R. Puri, T.F. Richardson, R.J. Santoro R.A. Dobbins, Combustion and Flame, Vol. 92, S. 320 - 333, 1993), die Dynamische Lichtstreuung (S.M. Scrivner, T.W. Taylor, C.M. Sorensen und J.F. Merklin, Applied Optics, Vol. 25, S. 291 - 297, 1986) und
- 20 die Kombination von elastischer Streuung und der Laser-Induced-Incandescence-Technik (J.A. Pinson, D.L. Mitchell, R.J. Santoro und T.A. Litzinger, SAE paper 932650, Society of Automotive Engineers, Warrendale, Pa., 1993). Prinzipieller Nachteil all dieser Verfahren ist, daß das so ermittelte Größenmaß durch die Größe von Teilchenaggregaten bestimmt wird und nicht durch die in den meisten Fällen
- 25 erforderliche Größe von Primärteilchen. Die derzeit einzige Möglichkeit zur Bestimmung dieses Größenmaßes ist die Bestimmung ex situ, also außerhalb des Produktionsprozesses, insbesondere durch die Verwendung von Absaugsonden und nachfolgende elektronenmikroskopische Größenbestimmung. (H. Bockhorn, F. Fettig, U. Meyer, R. Reck und G. Wannemacher, Eighth Symposium (International) on
- 30 Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, S. 1137 - 1147, 1981). Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung von Teilchengrößen besteht darin, die Teilchen zu verbrennen und über die Brenndauer, die über die thermische Strahlung der Teilchen bestimmbar ist, auf die Größe beziehungsweise Größenverteilung zurückzurechnen (W.L. Dimpfl, US-Patent 4,605,535), wobei zur Messung der

Brenndauer die Position eines Detektors in Bezug auf eine Rohrstrecke, in welcher die zu untersuchenden Teilchen geführt werden, variiert werden muß. Dieses Verfahren ist jedoch auf brennbare Teilchen angewiesen und erlaubt ebenfalls keine In-situ-Messung.

5

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren anzugeben, mit dem eine In-situ-Bestimmung und zwar der Größe von Primärteilchen durchgeführt werden kann. Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren mit den Merkmalen im Anspruch 1. Vorteilhafte Aus- und Weiterbildungen des Verfahrens ergeben sich aus den

10 Unteransprüchen. Grundlage des Verfahrens ist die Messung der ausgesandten Wärmestrahlung zu mindestens zwei Zeitpunkten nach Bestrahlung mit einem hochenergetischen Strahlungspuls.

Es ist bekannt, daß bei einer solchen Bestrahlung die Temperatur von kleinen

15 Teilchen deutlich ansteigt und diese ein Signal aussenden, welches der Volumenkonzentration näherungsweise proportional ist (L.A. Melton, Applied Optics, Vol. 23, S. 2201 - 2208, 1984). Durch die Aufstellung der Leistungsbilanz nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik gelingt es, durch numerische Integration den zeitlichen Verlauf der Partikeltemperatur zu bestimmen.

20 Diese Bilanz lautet

$$Q_{\text{abs}} \cdot \frac{\pi d_p^2}{4} \cdot E_i - \Lambda \cdot (T - T_0) \cdot \pi d_p^2 - \frac{\Delta H_v}{M} \cdot \frac{dm}{dt} -$$

$$- \bar{\epsilon}(T) \cdot \sigma_{\text{SB}} T^4 \cdot \pi d_p^2 - \frac{\pi d_p^3}{6} \rho C \frac{dT}{dt} = 0,$$

wobei folgende Abkürzungen verwendet werden:  $Q_{\text{abs}}$ : Absorptionseffizienz,  $d_p$ :

25 Primärteilchendurchmesser,  $E_i$ : Bestrahlungsstärke,  $\Lambda$ : Wärmeübertragungskoeffizient,  $T$ : Temperatur des Teilchens,  $T_0$ : Temperatur des Umgebungsgases,  $\Delta H_v$ : Verdampfungsenthalpie,  $M$ : Molmasse,  $dm/dt$ : Massenverlust,  $\bar{\epsilon}$ : gemittelter Emissionskoeffizient,  $\sigma_{\text{SB}}$ : Stefan-Boltzmann-Konstante,  $\rho$ : Dichte,  $C$ : spezifische Wärmekapazität.

30 Mit der Partikeltemperatur kann aus den bekannten Formeln für die Strahlungsemission kleiner Teilchen (H. Gobrecht, Hrsg., Bergmann-Schaefer Lehrbuch der Experimentalphysik, Bd. III Optik, Berlin, 1978; C.F. Bohren und D.R. Huffman, Absorption and Scattering of Light by Small Particles, New York 1983)

ein Modell für das zeitliche Verhalten des Signals auf einem Detektor für unterschiedliche Teilchengrößen ermittelt werden. Durch Bildung des Verhältnisses  $r$  aus dem Signal zu zwei Zeitpunkten wird ein eindeutiger Zusammenhang zur Partikelgröße hergestellt, formelmäßig ausgedrückt

5

$$r = \frac{S(t_2)}{S(t_1)} = r(d_p).$$

Durch Vergleich eines experimentell ermittelten Verhältnisses mit dem Modell für unterschiedliche Teilchen und gegebenenfalls durch die Interpolation von  
10 Zwischenwerten kann so die Partikelgröße eindeutig bestimmt werden. Der Begriff Zeitpunkt ist hierbei jeweils als ein kurzes Zeitintervall zu verstehen, während dessen sich das Signal nicht signifikant ändert. In einer Ausgestaltung kann das Verfahren auch so verwendet werden, daß statt eines kurzen ein längeres Zeitintervall verwendet wird, wobei dann zur Ermittlung des Modellverhältnisses eine Integration  
15 des Signals über die entsprechenden Zeitdauern durchzuführen ist.

Für eine erfolgreiche Anwendung des Verfahrens ist der Strahlungspuls so zu wählen, daß die Primärteilchen eine deutliche Temperaturerhöhung um mindestens etwa 1000 K erfahren. Hierzu wird günstig ein Laser mit einer hohen Pulsleistung  
20 und einer Wellenlänge gewählt, die entsprechend den Material- und insbesondere den optischen Eigenschaften der Partikel zu einer hohen Absorption führt.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann zur punkt-, linien- und flächenweisen Größenbestimmung genutzt werden. Zum flächenhaften Nachweis ist das  
25 Laserbündel durch Verwendung einer geeigneten Optik, beispielsweise zweier Zylinderlinsen, in einer Richtung aufzuweiten und so ein Laserlichtschnitt zu formen. Je nach gewünschter Ausgestaltung als 0-, 1-, oder 2-dimensionales Verfahren ist ein entsprechend auflösender Detektor zu wählen, wobei das Untersuchungsfeld durch eine Optik, beispielsweise ein Kameraobjektiv, auf den Detektor abzubilden ist und  
30 beispielsweise eine Anordnung des Detektors rechtwinklig zum einfallenden Laserbündel gewählt wird.

Zur Abtrennung unerwünschter Störstrahlung, beispielsweise durch angeregte molekulare Übergänge, kann ein spektrales Filter gewählt werden. Hinweise zur Auswahl der Wellenlängen entsprechender Übergänge können z. B. G. Herzberg,  
35 Molecular Spectra and Molecular Structure, Malaba, 1989 entnommen werden. Zur

Unterdrückung möglicher thermischer Strahlung nicht durch den Laserpuls zusätzlich aufgeheizter Partikel kann die Detektion auf kurze Wellenlängen beschränkt werden, bei der die relative Emission dieser Teilchen gering ist, oder ein Signal unmittelbar vor dem Laserpuls aufgenommen werden, das dann von den  
5 jeweiligen Meßsignalen abgezogen wird.

In einer Ausgestaltung kann das Verfahren auch derart abgewandelt werden, daß statt eines Detektors mehrere Detektoren verwendet werden, denen identische Untersuchungsbereiche zuzuordnen sind. Dies kann durch entsprechende räumliche  
10 Anordnung erfolgen oder durch Aufspaltung der emittierten Strahlung durch geeignete Optik, beispielsweise durch Strahlteilerplatten. Mehrere Detektoren sind dann zu verwenden, wenn ein Detektor nicht in der Lage ist, Signale zu den geforderten aufeinanderfolgenden Zeitpunkten aufzunehmen.

15 Das erfindungsgemäße Verfahren kann nach Anspruch 2 dahingehend erweitert werden, daß durch Messung des Signalverhältnisses zu mehr als zwei Zeitpunkten weitergehende Informationen über Teilchengrößenverteilungen abgeleitet werden. Hierzu wird eine geeignete Form der Teilchengrößenverteilung angenommen, beispielsweise eine Normal- oder eine Lognormalverteilung. Durch Bildung eines  
20 Verhältnisses zu zwei Zeitpunkten erhält man so ein Maß für die mittlere Teilchengröße. Durch Hinzunahme eines dritten Zeitpunktes gelingt es, durch eine weitere Verhältnisbildung ein weiteres Moment der Teilchengrößenverteilung zu bestimmen. Allgemein sind zur Ermittlung von n Momenten, also Kennzahlen einer Größenverteilung, n+1 Meßzeitpunkte nötig.

25 Nach Anspruch 3 kann das erfindungsgemäße Verfahren zur direkten Bestimmung der mittleren Anzahl n von Primärteilchen in einem Aggregat genutzt werden. Hierzu wird die nach Anspruch 1 ermittelte Primärteilchengröße  $d_p$  mit der Größe D des Aggregates (meist Durchmesser einer Kugel gleichen Volumens) verknüpft, was sich  
30 formelmäßig ausdrücken läßt als

$$n^{1/3} d_p = D,$$

wobei sich die Aggregatgröße D günstig aus dem bekannten Verfahren (J.A. Pinson, D.L. Mitchell, R.J. Santoro und T.A. Litzinger, SAE paper 932650, Society of  
35 Automotive Engineers, Warrendale, Pa., 1993) der Kombination der Signale von

elastischer Streuung ( $S_{ES}$ ) und thermischer Strahlung ( $S_{TS}$ ) bestimmen läßt, in formelmäßigem Zusammenhang

$$\left(\frac{S_{ES}}{S_{TS}}\right)^{1/3} \propto \left(\frac{n^2 d_p^6}{n d_p^3}\right)^{1/3} = n^{1/3} d_p = D.$$

5

Die hierfür nötige Registrierung der elastischen Streuung erfordert einen weiteren Detektor, wobei ein schmalbandiges Filter, das so zu wählen ist, daß seine maximale Transmission möglichst mit der Wellenlänge des verwendeten Lasers übereinstimmt, dem Detektor vorgelagert ist. Analog den obigen Ausführungen kann hier ein 0-, 1- oder 2-dimensional auflösender Detektor mit entsprechender räumlicher Anordnung verwendet werden.

Nach Anspruch 4 läßt sich das erfindungsgemäße Verfahren zur Bestimmung der Anzahlkonzentration von Primärteilchen verwenden. Hierzu muß zusätzlich die Volumenkonzentration ermittelt werden. Die Anzahlkonzentration folgt dann aus dem Verhältnis von Volumenkonzentration und Volumen  $V$  eines Einzelpartikels, welches sich aus seinem Durchmesser direkt bestimmen läßt. Die Volumenkonzentration kann günstig durch eine Erweiterung des erfindungsgemäßen Verfahrens ermittelt werden; hierzu wird neben den Signalen zu definierten Zeitpunkten nach der Bestrahlung auch das Signal während der Bestrahlung so registriert, daß das Zeitintervall den Moment maximaler Partikeltemperatur einschließt. Dies läßt sich wiederum durch einen zusätzlichen Detektor oder einen Detektor, der Signale zu kurz aufeinanderfolgenden Zeitpunkten registrieren kann, bewerkstelligen.

25

Ausführungsbeispiele für die Erfindung sind in den Abbildungen dargestellt.

Fig. 1 stellt eine mögliche Anordnung dar, mit der die Größe von Rußprimärteilchen in einem Verbrennungsvorgang bestimmt werden kann. Hierin bezeichnen die Ziffern 1 einen gepulsten Laser, 2 eine Optik zur Formung eines Lichtschnittes, 3 den Untersuchungsraum, 4 spektrale Filter und 5 einen zweidimensional auflösenden Detektor mit Objektiv.

30

Fig. 2 gibt Hinweise, wie nach Festlegung eines Beobachtungszeitpunkt kurz nach dem Strahlungspuls der zweite Beobachtungszeitpunkt günstig gewählt werden kann, wobei hier ein Minimum in der statistischen Unsicherheit erzielt werden soll. Dieses ergibt sich aus dem Rauschverhalten des Detektors und den zu erwartenden  
5 Teilchengrößen.

Fig. 3 gibt ein Beispiel für einen möglichen Zusammenhang zwischen dem Signalverhältnis zu zwei Zeitpunkten und der Primärteilchengröße.

10 Fig. 4 stellt eine mögliche Anordnung dar, mit der punktuell Messungen der Teilchengröße und weiterer Kenngrößen durchgeführt werden können. Hier bezeichnen die Ziffer 1 einen gepulsten Laser, 2 eine Optik zur Reduktion des Strahldurchmessers, 3 das Untersuchungsvolumen, 4a-c Abbildungsoptiken, 5a-c unterschiedliche spektrale Filter, 6a-c Detektoren und 7 eine Einrichtung  
15 (Triggerlogik) zur sequentiellen Ansteuerung der einzelnen Detektoren.



**Patentansprüche**

5

1. Verfahren zur Messung der Teilchengröße von isolierten und in Aggregaten vorliegenden Primärteilchen, bei dem das die Teilchen enthaltende Untersuchungsvolumen mit einem Strahlungspuls bestrahlt wird und die aufgrund der erhöhten Teilchentemperatur verstärkte thermische Strahlung zu zwei  
10 aufeinanderfolgenden Zeitpunkten oder kurzen Zeitintervallen detektiert wird, wobei die Teilchengröße aus dem Vergleich eines Signalverhältnisses aus den zu zwei Zeitpunkten detektierten Signalen mit einer berechneten Kurve ermittelt wird, die sich aus einem modellhaften Signalverhältnis für unterschiedliche Partikeldurchmesser und der Interpolation von Zwischenwerten ergibt.

15

2. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

- 20 daß zur Messung von Teilchengrößen und Teilchengrößenverteilungen die thermische Strahlung zu mehreren Zeitpunkten detektiert wird, wobei durch Bildung des Signalverhältnisses zu zwei Zeitpunkten die mittlere Teilchengröße bestimmt wird, und daß durch Hinzunahme jedes weiteren über zwei hinausgehenden Meßzeitpunktes die Bestimmung eines weiteren Momentes einer Verteilung ermittelt  
25 wird, wobei unter Festhalten der jeweils niedrigeren Momente das interessierende Moment aus dem Vergleich mit einer Modellkurve ermittelt wird, die aus dem theoretischen Signalverhältnis zu einem festen Zeitpunkt und einem zur Bestimmung niedrigerer Momente noch nicht berücksichtigten Zeitpunkt für verschiedene Modellparameter des interessierenden Moments, gegebenenfalls unter Zuhilfenahme  
30 von Interpolationswerten, ermittelt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

35

daß zwecks Bestimmung der mittleren Anzahl von Primärteilchen in einem Aggregat zur Messung der Aggregatgröße ein zusätzliches Verfahren benutzt wird und daß die Anzahl aus dem Verhältnis von Aggregat- und Primärteilchengröße und einer Potenzoperation ermittelt wird, welche die charakteristische Dimension der  
5 ermittelten Aggregatgröße berücksichtigt.

4. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

10

daß zwecks Bestimmung der Primärteilchen-Anzahlkonzentration zur Messung der Teilchenvolumenkonzentration ein zusätzliches Verfahren benutzt wird und die Anzahlkonzentration durch Bildung des Verhältnisses aus Volumenkonzentration und dem aus der Primärteilchengröße bestimmten Teilchenvolumen ermittelt wird.

15

Fig. 1

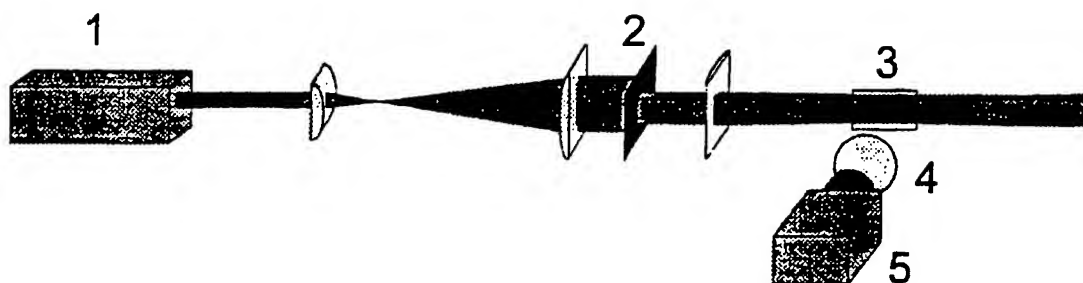
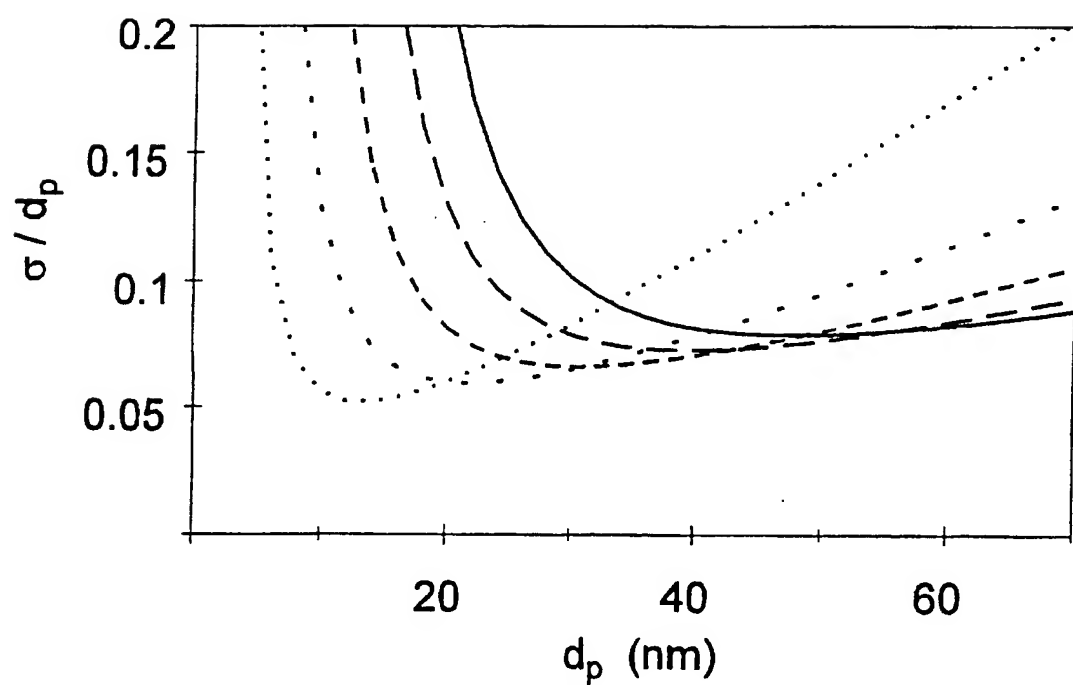


Fig. 2



$t_2$  (ns): .....400 · · · · 600 ---800 ———1000 ———1200

Fig.3

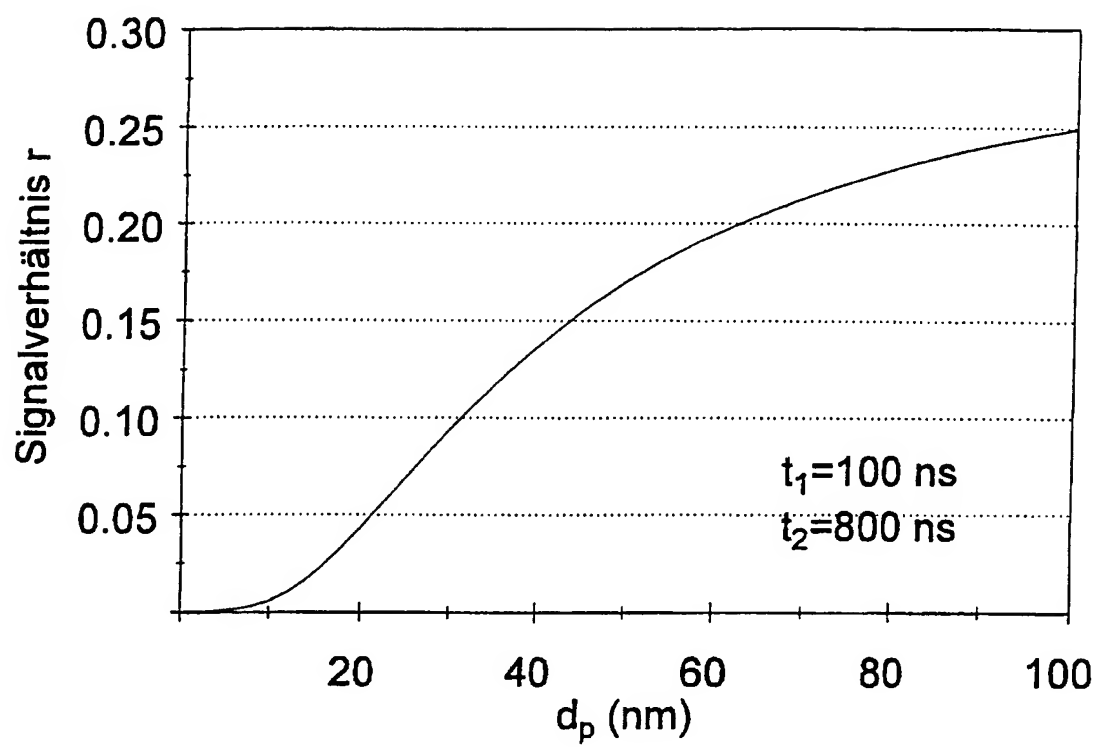


Fig. 4

